

Reference (4)

METHOD OF PRODUCING CARBONATE FROM CARBON DIOXIDE AND ALCOHO

Patent number: JP2001247519
Publication date: 2001-09-11
Inventor: SAKAKURA TOSHIYASU; SAI JUNTETSU; SAKO TAKESHI
Applicant: NAT INST OF ADVANCED IND SCIEN
Classification:
- international: **C07C68/04; C07C69/96; C07B61/00; C07C68/00; C07C69/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C68/04; C07C69/96**
- european:
Application number: JP20000062353 20000307
Priority number(s): JP20000062353 20000307

Report a data error here

Abstract of JP2001247519

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a carbonate in an industrially advantageous manner, in which decomposition reaction of a catalyst by by-produced water and hydrolysis reaction (reverse reaction) are suppressed and, a desired carbonate can be obtained in an increased yield and the reaction can be carried out in a homogeneous system capable of readily controlling the reaction operation. **SOLUTION:** This method of producing a carbonate comprises combining (i) a step for reacting an alcohol with carbon dioxide in the presence of a metal catalyst to obtain the carbonate with (ii) a step for cooling the reaction solution obtained from the above reaction step, (iii) a step for dehydrating the reaction solution cooled by the above cooling step and (iv) a step for recycling the reaction solution dehydrated by the dehydration step to the above reaction step (i).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247519

(P 2 0 0 1 - 2 4 7 5 1 9 A)

(43) 公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C07C 68/04		C07C 68/04	A 4H006
69/96		69/96	Z 4H039
// C07B 61/00	300	C07B 61/00	300

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-62353(P 2000-62353)	(71) 出願人	301000011 経済産業省産業技術総合研究所長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成12年3月7日(2000.3.7)	(72) 発明者	坂倉 俊康 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	崔 準哲 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		(72) 発明者	佐古 猛 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業技術研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 二酸化炭素とアルコールからの炭酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 副生する水による触媒の分解反応や加水分解反応（逆反応）を抑制し、高められた収率で所望の炭酸エステルを得ることができると共に反応操作の制御・管理の容易な均一系で反応が行える、工業的に有利な炭酸エステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 (i) アルコールと二酸化炭素を金属触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを得る工程、(i i) 該反応工程から得られる反応液を冷却する工程 (i i i) 該冷却工程によって冷却された反応液を脱水する工程、(i v) 該脱水工程によって脱水された反応液を上記 (i) の反応工程に循環させる工程、を組み合わせる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコールと二酸化炭素とから炭酸エステルを製造する方法において、下記工程を組み合わせたことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

(i) アルコールと二酸化炭素を金属触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを得る工程

(i i) 上記反応工程から得られる反応液を冷却する工程

(i i i) 上記冷却工程によって冷却された反応液を脱水する工程

(i v) 上記脱水工程によって脱水された反応液を上記(i)の反応工程に循環させる工程

【請求項2】 上記(i)の反応工程で用いる金属触媒が、周期律表第4族又は第14族の金属触媒であることを特徴とする請求項1記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項3】 周期律表第14族の金属触媒が、有機スズアルコキシド又は有機スズオキサイドであることを特徴とする請求項3記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項4】 上記(i i i)の脱水工程において、脱水剤を使用することを特徴とする請求項1乃至3何れか記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項5】 脱水剤がモレキュラーシーブであることを特徴とする請求項4記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項6】 脱水剤が脱水塔に充填されていることを特徴とする請求項4又は5記載の炭酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二酸化炭素とアルコールを用いて炭酸エステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭酸エステルは、ポリカーボネート製造等の原料、オクタン価向上のためのガソリン添加剤、排ガス中のパーティクルを減少させるためのディーゼル燃料添加剤、アルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤等として有用な化合物である。

【0003】 従来の炭酸エステルの製造方法としてはまず、ホスゲンを経由して炭酸エステルを製造する方法が知られているが、この方法では、極めて毒性が強く腐食性も有するホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵など取り扱いに注意が必要であり、製造設備の維持管理や廃棄物処理、作業員の安全性確保などのために多大なコストがかかっていた。

【0004】 また、一酸化炭素を経由して炭酸エステルを製造する方法が知られているが、この方法においても猛毒の一酸化炭素を高圧で用いるために作業員の安全性確保等のために注意が必要であり、また、一酸化炭素が酸化して二酸化炭素を生成するなどの副反応が起こる欠点があった。

【0005】 この問題を解消するため、二酸化炭素をカ

ルボニル化剤とし、このものとアルコールを触媒（金属アルコキシド）及び固体脱水剤等の存在下、150℃の高温下で、バッチシステムで反応させる方法が提案されている（Applied Catalysis誌、1996年、142巻、L1頁；Collect. Czech. Chem. Commun. 誌、1995年、60巻、687頁等）。

【0006】 この方法は、毒性・腐食性のない二酸化炭素を有効に利用でき、安全で廉価な利点を有するものであるが、その後の本発明者らの追試によれば、次のような問題点があることが判明した。

(1) 目的物である炭酸ジメチルの収率が低い。

(2) ターンオーバー数が2～3程度と触媒活性が極めて低い。

(3) 副生する水が触媒を分解して反応を阻害する。

(4) 副生する水が蓄積し、加水分解反応（逆反応）が惹起する。

(5) 固体脱水剤が存在する固液不均一反応系となるため、撹拌操作や分離操作などの反応条件の制御管理が困難となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記二酸化炭素とアルコールからの炭酸エステルの合成法にみられる問題点を克服し、副生する水による触媒の分解反応や逆反応を抑制し、高められた収率で所望の炭酸エステルを得ることができると共に反応操作の制御・管理の容易な均一系で反応が行える、工業的に有利な炭酸エステルの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記従来法の問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、反応工程、冷却工程、脱水工程の各工程を順次結合し、かつ反応液を循環させる連続システムが上記課題に対して有効であることを知見し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち、本発明によれば、アルコールと二酸化炭素とから炭酸エステルを製造する方法において、下記工程を組み合わせたことを特徴とする炭酸エステルの製造方法が提供される。

(i) アルコールと二酸化炭素を金属触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを得る工程

(i i) 上記反応工程から得られる反応液を冷却する工程

(i i i) 上記冷却工程によって冷却された反応液を脱水する工程

(i v) 上記脱水工程によって脱水された反応液を上記(i)の反応工程に循環させる工程

【0009】 本発明者らは、二酸化炭素とアルコールを高温下、バッチシステムで反応させて炭酸エステルを得る従来法において、(1) 生成する炭酸ジメチルの収率が低い、(2) 触媒活性が極めて低い、(3) 副生する水が触媒を分解して反応を阻害する、(4) 副生する水

10

20

30

40

50

が蓄積し、加水分解反応（逆反応）が惹起する、固体脱水剤が存在する固液不均一反応系となるため、攪拌操作や分離操作などの反応条件の制御管理が困難となる、等の不具合が生じる原因等について様々な観点から鋭意検討を進めた結果、ほぼつぎのような推論を得た。

(a) このエステル化反応は通常 150℃以上の高温下、バッチシステムで行われ、また高温下ではその水分吸収能が低下する脱水剤を使用している。このため、反応の初期にあっては、副生する水分は脱水剤により充分吸収されるものの、反応の進行に伴い、脱水剤の吸水能が低下しはじめると、脱水剤と水分との間の吸収・脱離反応が次第に平衡状態に近くなり、更に反応が進行すると、脱水剤の水分吸収能がほぼ限界状態となる。その結果、脱水剤に吸収されないフリーの副生水分が多量に反応系に蓄積されてしまう。

(b) このため、使用する触媒が系中の水分により分解されその触媒能が低下する。

(c) また、生成する炭酸エステルもこの水分により加水分解を受けるようになる。

(d) 系中の水分が多量に蓄積される結果、ルシャトリエの法則により、水分を減らす方向の反応すなわち逆反応（加水分解反応）が生じるようになり、エステル化反応が次第に阻害されるようになる。

(e) 更に、固体の脱水剤を含む均一反応系であるため十分な攪拌が行えない。

(f) その結果、従来の方法では炭酸エステルを高められた収率で得ることができない。かかる知見を踏まえ、本発明者らは、上記従来法の問題点を解消するための反応システムについて更なる検討を進めた結果、従来のバッチシステムに代え、反応工程、冷却工程、脱水工程の各工程を順次結合すると共に反応液を循環させる連続システムが最も有効な手段であるとの結論に達し、本発明を完成したのである。以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の炭酸エステルの製造方法は、前記したように、

(i) アルコールと二酸化炭素を金属触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを得る工程

(i i) 該反応工程から得られる反応液を冷却する工程
(i i i) 該冷却工程により冷却された反応液を脱水する工程

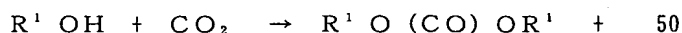
(i v) 該脱水工程により脱水された反応液を上記

(i) の反応工程に循環させる工程、を巧みに組み合わせたものである。

【0011】以下、本発明の各工程を順に説明する。

(i) アルコールと二酸化炭素を金属触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを得る工程

この反応工程は基本的には下記反応式で表わされる。



H_2O

(式中、 R^1 は炭化水素基を表す。)

本発明で用いることのできるアルコールは基本的には前記一般式 ROH で表される。一般式中、 R は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基等の炭化水素基であり、好ましくは低級脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは炭素数 1~4 の脂肪族炭化水素基である。具体的には例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチルなどが挙げられる。

【0012】このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 n -ブタノール、メチルシクロヘサノール、シクロヘサノールなどの脂環式アルコールおよびフェノールなどのフェノール類などが挙げられる。本発明においては、前記の一価のアルコールの他にジオールなどの多価アルコールを用いてもよい。

【0013】(i) アルコールと二酸化炭素とのエステル反応の反応温度は特に制限はないが、室温~300℃、好ましくは 80~200℃である。反応圧力は特に制限なく、反応に使用する耐圧装置の製造コストなどによって定められるが、収率向上の観点からできるだけ高压下で行うのが好ましい。反応時間は用いる原料アルコールの種類、反応温度、反応圧力など諸条件により異なるが、1~100時間で充分である。

【0014】本発明においては、上記エステル化反応は、金属触媒の存在下で行われる。金属触媒としては、従来この種の反応に使用される公知の金属触媒が全て使用できる。また、金属触媒の金属原子に特に制限はないが、周期律表第 4 族（チタン、ジルコニウム、ハフニウム等）及び第 14 族（ゲルマニウム、スズ、鉛等）に含まれる金属原子が好ましく、更に好ましくは第 14 族金属原子、特にスズが好ましい。

【0015】金属触媒の化合物形態に特に制約はないが、有機金属アルコキシド、有機金属酸化物として用いるのが好ましい。有機金属アルコキシドとしては一般式 $R^2 - m M(OR^3)_1 + m$ で表わされるものが好適に用いられる。(式中、 R^2 はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基を表わし、 R^3 はアルキル基を表わし、 M は前記金属原子を表わし、 m は 0~3 の整数を表わす。)

R^2 で表わされるアルキル基は、鎖状、環状のいずれでもよく、直鎖でも分枝鎖でもよいが、好ましくは低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数 1~4 である。具体的には例えば、メチル、エチル、 n -ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 R^2 で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数 7~12 であり、具体的にはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、2-ナフチルエチルなどが挙げらる。 R^2 で表わされるアルケニル基は好ましくは炭素数 2~10 であり、鎖状、環状のいずれでもよい。具体的には例

例えばシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、ビニル、アリルなどが挙げられる。 R^2 で表わされるアリール基は、好ましくは炭素数6～14であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどが挙げられる。 R^3 で表わされるアルキル基は好ましくは低級アルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～4である。具体的には例えばメチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 M で表わされる金属原子としては、特に制限はないが、スズが好ましい。また、これらの金属化合物は上記構造を単位とする会合体であってもよい。有機金属アルコキシドの具体例としては、ジメチルスズジメトキシド、ジエチルスズジメトキシド、ジイソプロピルスズジメトキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジフェニルスズジメトキシド等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】有機金属酸化物としては、一般式(R^4) $_2MO$ で表わされるものが好適に用いられる。(式中、 R^4 はアルキル基、アラルキル基、アルケニル基又はアリール基を表わし、 M は金属原子を表わす。)

R^4 で表わされるアルキル基は、鎖状、環状のいずれでもよく、直鎖でも分枝鎖でもよいが、好ましくは低級アルキル基であり、より好ましくは炭素数1～4である。具体的には例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、ヘキシル、シクロヘキシルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアラルキル基は好ましくは炭素数7～12であり、具体的にはベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、2-ナフチルエチルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアルケニル基は好ましくは炭素数2～10であり、鎖状、環状のいずれでもよい。具体的には例えばシクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、インデニル、ビニル、アリルなどが挙げられる。 R^4 で表わされるアリール基は、好ましくは炭素数6～14であり、例えばフェニル、トリル、アニシル、ナフチルなどが挙げられる。 M で表わされる金属原子としては、特に制限はないが、スズが好ましい。また、これらの有機金属酸化物は上記構造を単位とする会合体であってもよい。有機金属酸化物の具体例としては、ジメチルスズオキシド、ジエチルスズオキシド、ジイソプロピルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】また、本発明においては、助触媒としてハロゲン化合物を用いることもできるが、本発明においてはこれは必ずしも必要ではない。このようなハロゲン化合物の例としては、四級ホスホニウム塩、四級アンモニウム塩、アルカリ金属塩又はビス(トリフェニルホスホラニリデン)アンモニウム塩が挙げられる。四級ホスホニウム塩としては、テトラアルキルホスホニウム塩、テトラアリールホスホニウム塩などを用いることができ、具体

的には例えば、テトラブチルホスホニウム塩、テトラオクチルホスホニウム塩などが挙げられる。四級アンモニウム塩としてはテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアリールアンモニウム塩などを用いることができ、具体的には例えば、テトラブチルアンモニウム塩、テトラオクチルアンモニウム塩、ミリスチルトリメチルアンモニウム塩などが挙げられる。アルカリ金属塩としては、例えばカリウム塩、ナトリウム塩などが挙げられる。このようなハロゲン化合物のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などがあげられるが、ヨウ素原子が好ましい。ハロゲン化合物としてアルカリ金属塩を用いる場合は、溶解度が低いので、ホスト化合物としてクラウンエーテル化合物、クリプタンド等を共存させることが好ましく、クラウンエーテル化合物を共存させることがさらに好ましい。クラウンエーテル化合物としては、例えば9-クラウン-3、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6などが挙げられ、置換基を有してもよい。また、このようなクラウンエーテル化合物とリチウム、ナトリウム、カリウムなどとの錯化合物を用いることもできる。クリプタンドについては、具体的には例えば[2.2.1]-クリプタンド、[2.2.2]-クリプタンドなどが挙げられ、これらの金属イオンとの錯体を用いることもできる。

【0018】(i i) 該反応工程から得られる反応液を冷却する工程

本発明においては、後記脱水工程における脱水剤の吸水効率が低下しないように予め、上記反応工程(i)で得られる反応液を冷却工程に付す。冷却温度は通常、0～100℃である。冷却装置としては、従来公知の冷却装置が全て適用できる。

【0019】(i i i) 該冷却工程から得られる反応液を脱水する工程

本発明においては、反応液中からの効率的な水分の除去をを目的とし、上記冷却工程(i i)で冷却された反応液を脱水工程に付す。脱水装置としては、従来公知の脱水装置が全て適用でき、例えば脱水剤を充填した脱水塔等使用できる。

【0020】脱水剤としては、従来公知の脱水剤が全て使用でき、これらの具体例としては、例えば、モレキュラーシーブ(3A)、モレキュラーシーブ(4A)等のゼオライト類、塩化カルシウム(無水)、硫酸カルシウム(無水)、塩化マグネシウム(無水)、硫酸マグネシウム(無水)、炭酸カリウム(無水)、硫化カリウム(無水)、亜硫化カリウム(無水)、硫酸ナトリウム(無水)、亜硫酸ナトリウム(無水)、硫酸銅(無水)などの無機無水塩類等が挙げられる。本発明で好ましく使用される脱水剤はモレキュラーシーブ(3A)、モレキュラーシーブ(4A)等のゼオライト類、塩化カルシウム(無水)、硫酸カルシウム(無水)、塩化マグネシウム(無水)、硫酸マグネシウム(無水)、炭酸カリウム

(無水)、硫化カリウム(無水)、亜硫化カリウム(無水)、硫酸ナトリウム(無水)、亜硫酸ナトリウム(無水)、硫酸銅(無水)などの無機無水塩である。

【0021】本発明の脱水工程は、前記従来法とは異なり、高温下にある反応液でなく、冷却された反応液を対象とすることから、脱水剤の脱水機能が十分に発現され、それに含まれる水分が効率よく脱水される。このためかかる脱水後の反応液を前記(i)の反応工程に循環すると、上記反応式における、正反応(エステル化反応)が進行し、また触媒分解反応および逆反応(加水分解反応)が抑制できるので、所望とする炭酸エステルの収率が従来法の比し著しく向上する。

【0022】(iv)該脱水工程によって脱水された反応液を上記(i)の反応工程に循環させる工程
本発明においては、炭酸エステルの更なる収率の向上を目的とし、上記冷却工程(iii)で脱水された反応液を(i)の脱水工程に循環する。循環装置としては、従来公知の循環装置が全て適用できる。かかる循環工程を経ることにより、上記したように、正反応(エステル化反応)が進行し、所望とする炭酸エステルの収率が従来

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0024】実施例1(連続システム)

攪拌装置を具備した20ml容の窓付きオートクレーブに、メタノール4ml及びジブチルスズオキシド(触媒)をメタノールに対して2モル%仕込んだ。ついで炭酸ガスボンベから液化炭酸ガスを充填して内圧を60kg/cm²に調

整した。その後、オートクレーブ内を撹拌しつつ180℃に加熱し、内圧を300気圧に昇圧後、反応液を冷却装置で20℃に冷却した後、モレキュラーシーブ3A(脱水剤)12gを充填した脱水塔に導入し24時間循環させた。冷却後、残存する炭酸ガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した。炭酸ジメチルの収率は仕込みのメタノール基準で12%であった。

【0025】比較例1(バッチシステム)

攪拌装置を具備した20ml容の窓付きオートクレーブに、メタノール4ml及びジブチルスズオキシド(触媒)をメタノールに対して2モル%及びモレキュラーシーブ3A(脱水剤)12gを仕込んだ。ついで炭酸ガスボンベから液化炭酸ガスを充填して内圧を60kg/cm²に調整した。その後、オートクレーブ内を撹拌しつつ180℃に加熱し、内圧を300気圧に昇圧後、12時間反応させた。得られた反応液を冷却後、残存する炭酸ガスを放出し、反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した。炭酸ジメチルの収率は仕込みのメタノール基準で0.8%であった。

【0026】

【発明の効果】本発明方法によれば、上記二酸化炭素とアルコールからの炭酸エステルの従来の合成法にみられる問題点が逐一克服され、均一反応系で炭酸ジメチルを高収率で得ることができる。すなわち、本発明方法は上記特有な連続システムを採用したことから、副生する水による触媒の分解反応や逆反応を抑制することができ、高められた収率で所望の炭酸エステルを得ることができると共に攪拌操作の制御・管理の容易な均一系で反応が行えるなどの多くの利点を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD17 BA10 BA11
BA32 BA71 BD32 BD52 KA54
4H039 CA66 CF30